

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА  
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

---

Химический факультет

*На правах рукописи*

УДК 541.183.02

**МИХАЙЛОВ**  
Александр Валерьевич

**МОЛЕКУЛЯРНО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ  
В ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И РЕФРАКТОМЕТРИИ  
ЖИДКИХ РАСТВОРОВ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 02.00.04 — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**ЛЕНИНГРАД**  
1983

Научная библиотека СПбГУ



1000745736

Работа выполнена на кафедре химической термодинамики и кинетики химического факультета Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени А. А. Жданова.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор РУСАНОВ А. И.  
доктор физико-математических наук КУЗЬМИН В. Л.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ст. научн. сотр. АГУФ И. А.  
кандидат химических наук, доцент САИДОВ Г. В.

Ведущая организация: Государственный оптический институт имени С. И. Вавилова.

Защита диссертации состоится «14» декабря 1983 г. в 15<sup>15</sup> ч. на заседании специализированного совета Д 063.57.06 по защитам диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Ленинградском государственном университете по адресу: 199004, Ленинград, Средний пр., 41/43, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени А. М. Горького государственного университета.  
(Ленинград, Университетская набережная, 7/9)

Автореферат разослан « » 1983 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

Л. С. РЕЙШАХРИТ

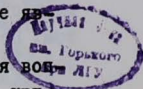
1  
11245

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Молекулярно-корреляционные эффекты играют существенную роль в физической химии жидкостей и, в особенности, жидких растворов, обуславливая целый ряд интересных явлений. Одним из них является сильное возрастание толщины поверхностного слоя на границе раствора с паром вблизи критической точки расслаивания. Оно было открыто в лаборатории поверхностных явлений ЛГУ при изучении поверхностного натяжения и эллипсометрических параметров растворов и положило начало широкому обсуждению поверхностных явлений на границе жидкость-пар в окрестности критической точки. Интерес к этому явлению обусловлен тем, что в отличие от границы жидкость-жидкость, граница расслаивающегося раствора с газом не исчезает в самой критической точке и, таким образом, создается редкая возможность наблюдать поверхностные и критические явления одновременно.

Существенным моментом количественной теории является вопрос о температурной зависимости адсорбции в окрестности критической точки. В ряде работ при определенных допущениях получалось, что адсорбция возрастает как  $|\ln|T - T_c||$  ( $T$  - температура,  $T_c$  - критическая температура); в других работах был предсказан рост адсорбции по степенному закону  $|T - T_c|^{\beta - \nu}$  ( $\beta < \nu$ ) - критические индексы. Экспериментально же этот вопрос до настоящего времени не решен, что и обусловило актуальность настоящего исследования, проводившегося в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ по проблеме "коллоидная химия и физико-химическая механика".

Цель работы. Основная цель работы заключалась в установлении температурной зависимости адсорбции в окрестности критической точки расслаивания методом эллипсометрии. В задачу работы также входило: выяснение границ применимости традиционных методов описания вклада поверхностных слоев в эллипсометрические параметры; определение связи термодинамических характеристик - плотности, состава, показателя преломления и адсорбции с экспериментально измеряемыми эллипсометрическими



832514

06

параметрами с учетом молекулярно-корреляционных эффектов; установление соотношений между показателем преломления и термодинамическими характеристиками и исследование роли молекулярно-корреляционных эффектов в этих соотношениях.

Научная новизна. В случае молекул произвольной формы получено выражение для показателя преломления однородной системы с точностью до членов  $\sim (\pi\alpha\rho)^3$  ( $\alpha$  - молекулярная поляризуемость,  $\rho$  - число частиц в единице объема), что позволило найти вклад двухчастичных корреляций в показатель преломления. Указанная задача решена также в случае бинарных систем, состоящих из сферически симметричных молекул. Вычислен вклад двухчастичных корреляций в величину угла вращения плоскости поляризации при распространении света в оптически активных средах. При использовании полученных соотношений для объяснения зависимости показателя преломления ряда органических жидкостей от давления получено хорошее согласие с экспериментом. По имеющимся в литературе данным прецизионного измерения показателя преломления в окрестности критической точки расслаивания системы изомасляная кислота-вода определен корреляционный вклад в показатель преломления.

Определены границы применимости локально-однородного приближения при интерпретации эллисометрического эксперимента. Показано, что следует понимать под показателем преломления поверхностного слоя в случае макроподхода. Установлена связь между температурной зависимостью адсорбции и эллисометрического параметра  $\Delta$ . Проведено изучение политерм параметра  $\Delta$  для двух бинарных систем в окрестности критической точки расслаивания, и установлен степенной закон изменения адсорбции в указанной области.

Практическая ценность работы заключается в том, что - данная интерпретация результатов эллисометрического эксперимента необходима при проведении разнообразных эллисометрических измерений, включая определение качества обработки поверхности и при контроле свойств нанесенных пленок и покрытий; - в ней показана применимость эллисометрического метода для определения с хорошей точностью критических параметров вещества.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались

на I-й и 2-й всесоюзных конференциях "Эллипсометрия - метод исследования физико-химических процессов на поверхности твердых тел" (Новосибирск 1977 и 1981 г.г.), на VIII межвузовской конференции молодых ученых "Современные проблемы физической химии растворов" (Ленинград, 1981 г.)

Публикации. По материалам диссертации имеется 5 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Основной текст изложен на 105 стр. машинописного текста. В работе содержится 14 таблиц и 11 рисунков. Список литературы включает 83 наименования.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Эллипсометрия принадлежит к группе поляриметрических методов, широко применяемых в физической химии. Давно известны метод кругового дихроизма и метод оптического вращения (их можно назвать эллипсометрией проходящего света), в последнее же время все большее распространение получает эллипсометрия отраженного света.

Информацию о термодинамических характеристиках однородных фаз и поверхностных слоев получают из основного уравнения эллипсометрии

$$\operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta) = R_s^{-1} R_p, \quad (1)$$

где  $\Psi$  и  $\Delta$  - измеряемые параметры,  $R_p$  и  $R_s$  - коэффициенты отражения для составляющей вектора напряженности электрического поля в плоскости падения и перпендикулярной к ней плоскости соответственно.

В случае идеально резких межфазных границ, когда плотность постоянна и меняется скачком на границе раздела,  $\Delta = 0, \pi$ , а  $\operatorname{tg} \Psi$  определяется коэффициентами отражения Френеля. При наличии тонкого поверхностного слоя с толщиной  $L \ll \lambda$  ( $\lambda$  - длина волны света) появляются поправки порядка  $\kappa L$  к  $\Delta$  и  $\kappa^2 L^2$  к  $\operatorname{tg} \Psi$  ( $\kappa = 2\pi\lambda^{-1}$ ).

Обычно вклад поверхностных слоев в коэффициенты отражения и, следовательно, в эллипсометрические параметры  $\Delta$  и  $\Psi$



описывается с помощью локального показателя преломления. При таком макроскопическом подходе понятие показателя преломления хорошо определено лишь для однородных систем. В случае неоднородных систем необходимо заново установить связь между показателем преломления и термодинамическими величинами. Но предварительно следует обсудить случай однородной системы.

Связь показателя преломления с термодинамическими параметрами в случае однородных систем. Первые попытки установить связь показателя преломления с термодинамическими величинами были либо эмпирическими (Эйхман), либо основывались на макроскопическом подходе (Друде, Лорентц, Лоренц, Онсагер и Бетчер). Отмеченные формулы, несмотря на ряд успехов в объяснении зависимости показателя преломления от давления и температуры в случае газов, не всегда давали удовлетворительные результаты при применении к конденсированным системам. Причиной этого является пренебрежение молекулярными корреляциями. Их учет можно осуществить в рамках микроскопического подхода Кирквуда и Ивона, в рамках которого был получен ряд формул, связывающих показатель преломления с молекулярными характеристиками (формулы Кирквуда и Брауна, Омине).

В данной работе был использован микроскопический подход, являющийся развитием идей Кирквуда и Ивона. Он позволяет получить выражение для показателя преломления, имеющее вид ряда, члены которого содержат многочастичные функции распределения и многочастичные корреляционные функции. В простейшем случае однокомпонентных систем, состоящих из сферически симметричных молекул в длинноволновом приближении

$$n = 1 + 2\pi\alpha_0\rho + \frac{2}{3}(\pi\alpha_0\rho)^2 + 4\pi\alpha_0^3 \int \frac{\rho(z_{12}) d\vec{z}_2}{(z_{12}^3 + \alpha)(z_{12}^3 - 2\alpha)} \quad , \quad (2)$$

где  $n$  — показатель преломления,  $\alpha_0$  — молекулярная поляризуемость,  $\rho(z_{12})$  — двухчастичная функция распределения. В формуле (2) учтены двухчастичные корреляции, но опущены вклады, соответствующие учету корреляций трех и более молекул. Пренебрежение указанными членами приводит к погрешности  $\sim (\pi\alpha_0\rho)^3$ . Для прозрачных диэлектриков, рассмотрением которых мы ограничимся,  $(\pi\alpha_0\rho) \sim 0,1$ , и, следовательно, рас-

смаатриваемая поправка  $\sim 10^{-3}$ .

В диссертации также обсуждается связь показателя преломления с молекулярными характеристиками в случае систем, состоящих из молекул произвольной формы. В расчете учитывается вклад лишь двухчастичных корреляций, и предполагалось, что ориентации молекул независимы. Полученное строгое соотношение существенно более громоздко, чем формула (2). Поэтому целесообразно выяснить величину поправки, возникающей при использовании соотношения (2) для изучения систем, состоящих из молекул произвольной формы (естественно, в случае замены  $\alpha_0 \rightarrow \alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ , где  $\alpha_i$  — составляющие тензора молекулярной поляризуемости вдоль главных осей молекулы,  $i = 1, 2, 3$ ). Указанная поправка имеет порядок  $(\sqrt{3} \rho)^2 (\Delta \alpha_i / \alpha)^2$ , где  $\Delta \alpha_i = \alpha - \alpha_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Для рассматриваемых в дальнейшем веществ выполняется условие  $(\Delta \alpha_i / \alpha)^2 \sim 0.1$ , и поправка имеет тот же порядок, что и вклад неучитываемых членов, содержащих трехчастичные корреляции.

В работе также проведено рассмотрение вклада двухчастичных корреляций в показатель преломления бинарной системы, состоящей из сферически симметричных молекул. Показано, что в этом случае первые два члена в правой части формулы (2) тривиально обобщаются: первый следует заменить на  $\sum_{i=1}^2 \alpha_i \rho_i$ , второй — на  $(\sum_{i=1}^2 \alpha_i \rho_i)^2$ , индекс  $i$  относится к компонентам. Последний член в правой части (2) заменяется на громоздкое выражение, не пропорциональное какой-либо степени  $\sum_{i=1}^2 \alpha_i \rho_i$ .

Используемый микроскопический подход позволил установить связь угла поворота плоскости поляризации  $\theta$  в системах, состоящих из оптически активных молекул, с корреляционными функциями. Выражение для  $\theta$  имеет структуру аналогичную правой части формулы (2); роль  $\alpha_0$  в этом случае играет величина  $g = (g_1 + g_2 + g_3)/3$ , где  $g_i$  — составляющие тензора гирации вдоль главных осей молекулы,  $i = 1, 2, 3$ . Отметим, что  $g$  отлично от нуля лишь в случае оптически активных молекул.

Проявление молекулярно-корреляционных эффектов в прецизионных измерениях показателя преломления. Обратимся к формуле (2). Вклад корреляционных эффектов определяется ее последним членом. Отметим ряд экспериментальных ситуаций, в которых роль указанного слагаемого возрастает: 1) корреляционный вклад

$\sim (\pi \alpha \rho)^2$ ,  $(\rho(z_n) \sim \rho^2)$ , и с увеличением плотности возрастает быстрее, чем вклад основного члена  $\sim \pi \alpha \rho$ ; 2) в окрестности критической точки двухчастичная корреляционная функция  $g(z_n)$ ,  $(\rho(z_n) = g(z_n) + \rho^2)$ , становится медленно убывающей, что приводит к росту интеграла в (2) и, следовательно, к росту корреляционного вклада в показатель преломления.

Для оценки полученной в данной работе формулы (2) проведено обсуждение литературных данных о зависимости показателя преломления ряда органических жидкостей от давления и зависимости показателя преломления бинарных растворов от температуры в окрестности критической точки расслаивания. Показатель преломления изучался в ряде экспериментальных работ в широком интервале давления. При исследовании зависимости показателя преломления от давления сравнивались расчеты, часть из которых выполнена другими авторами, по широко известным формулам Эйкмана (I), Друде (II), Лорентц-Лоренца (III), Онсагера-Бетчера ( $\bar{IV}$ ), Кирквуда-Брауна ( $\bar{V}$ ), Омими ( $\bar{VI}$ ) и по формуле (2). При вычислениях было сделано ряд допущений: а) для  $\rho(z_n)$  использовалось простейшее выражение, полученное в модели твердых сфер; б) поляризуемость  $\alpha$  предполагалась не зависящей от плотности.

Результаты расчетов для четыреххлористого углерода, октана, бензола, хлорбензола и метанола при различных значениях избыточного давления  $p$  приведены в табл. I. Представлены значения  $n(p) - n_0$ , где  $n_0$  - значение показателя преломления при атмосферном давлении. Изучение метанола проводилось при 298 К, остальных веществ при 293 К.

Из табл. I видно, что формула Друде плохо описывает экспериментальные данные. Лучшее согласие с экспериментом дают формулы Эйкмана, Омими и (2). При сравнении с результатом Омими видно, что полученная нами формула лучше описывает экспериментальные данные для хлорбензола, октана, метанола и фактически равноценно для четыреххлористого углерода. Следует отметить хорошее согласие с экспериментом эмпирической формулы Эйкмана.

Подчеркнем, что при расчетах по формуле (2) мы не использовали каких-либо подгоночных параметров: все необходимые для расчетов величины получены из независимых экспериментов.



Табл. I.

Р кбар	$\Delta n \cdot 10^2$							эксперимент
	рассчитанные по							
	I	II	III	IV	V	VI	Ф-ле (2)	
				$CCl_4$				
0.22	I.I	0.9	I.2	I.2	I.I	I.I	I.I	I.I6
I.04	3.9	3.0	4.3	4.2	3.8	3.9	3.9	4.04
I.57	5.3	4.I	5.8	5.7	5.I	5.4	5.4	5.45
I.96	6.2	4.8	6.8	6.6	6.0	6.3	6.3	
				$C_6H_5Cl$				
0.47	I.7	I.3	2.0	I.9	I.7	I.8	I.8	I.78
5.0I	IO.3	7.7	II.9	II.0	9.8	IO.8	IO.4	IO.30
7.26	I2.9	9.5	I5.0	I3.7	I2.I	I3.6	I3.0	I2.80
8.60	I4.2	IO.4	I6.6	I5.I	I3.3	I5.0	I4.4	I4.02
				$C_6H_6$				
0.25	I.2	0.9	I.3	I.3	I.I	I.2	I.2	I.23
0.64	2.7	2.I	3.0	2.9	2.6	2.8	2.8	2.72
0.97	3.8	2.9	4.2	4.I	3.6	3.8	3.9	3.77
I.07	4.0	3.I	4.5	4.3	3.9	4.I	4.2	4.04
				$n-C_8H_{18}$				
0.46	I.9	I.5	2.0	2.0	I.9	I.9	I.9	I.97
3.00	7.4	5.8	8.0	7.7	7.I	7.5	7.4	7.38
5.I2	9.9	7.8	IO.9	IO.4	9.6	IO.2	IO.0	9.94
6.02	IO.8	8.5	I2.0	II.3	IO.5	II.I	II.0	IO.82
				$CH_3OH$				
0.5I	I.5	I.3	I.6	I.7	I.5	I.5	I.6	9.79
7.I5	9.9	7.8	IO.4	IO.5	9.6	9.7	9.9	9.98
I2.07	I2.6	IO.0	I3.6	I3.6	I4.4	I2.7	I3.0	I2.94
I4.00	I3.5	IO.7	I4.7	I4.6	I3.3	I3.6	I4.0	I3.87

Обсудим поведение показателя преломления в окрестности критической точки расслаивания. Его температурная зависимость в окрестности критической точки имеет вид

$$n = n_c + A\varepsilon + B|\varepsilon|^{1-\alpha_c} + C|\varepsilon|^{\nu} \quad , \quad (3)$$

где  $n_c$  — значение показателя преломления в критической точке,  $\varepsilon = (T - T_c) / T_c$ ;  $\alpha_c = 0.11$  и  $\nu = 2/3$  — критические индексы. Коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  зависят от плотности, состава и других термодинамических величин. Последний член в правой части (3) обусловлен наличием в системе молекулярных корреляций. Он убывает медленнее членов с  $\varepsilon$  и  $|\varepsilon|^{1-\alpha_c}$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ , и определяет температурную зависимость в непосредственной близости к критической точке, согласно теоретическим оценкам  $B \sim T_c^2$ ,  $C \sim (T_c \Delta \rho)^2$ .

$C < 0$ . Результаты обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов согласно уравнению (3) приведены в табл. II для трех бинарных систем: изомасляная кислота-вода, триэтиламин-вода, нитроэтан-изооктан. Используемый алгоритм

Табл. II

изомасляная к-та- -вода	триэтиламин- -вода	нитроэтан- -изооктан
-0.137+0.004	-0.131+0.003	-0.150+0.003
0.055+0.006	-0.179+0.004	-
-0.005+0.002	-	-

учитывал возможность квазилинейной зависимости строк матрицы плана: в результате вычислений определялись не только искомые коэффициенты, но и ряд параметров, позволявших судить об их достоверности.

Обсудим полученные результаты. Полученные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  удовлетворительно согласуются с полученными другими авторами. Корреляционный вклад обнаружен в двух системах — изомасляная кислота-вода и триэтиламин-вода, однако, для последней системы нельзя гарантировать достоверность результата. Поэтому в табл. II для системы триэтиламин-вода приведено значение  $C=0$ . Знак полученного коэффициента отрицательный, отношение  $C/B \sim 0.1$ , что хорошо согласуется с теоретическими результатами.

Границы применимости макроскопического описания эллипсометрического эксперимента. В диссертации обсуждается возможность

описания вклада поверхностных слоев в эллипсометрические параметры с помощью локального показателя преломления. Рассматриваемый макроскопический подход является по сути локально однородным приближением и, следовательно, заключается в пренебрежении градиентами в системе. В этом случае профиль плотности можно связать с профилем показателя преломления согласно (2); естественно, в этом случае  $n, \rho, \rho(z_{12})$  зависят от координаты  $z$ , ось  $z$  нормальна плоской границе раздела. При этом, однако, вносится погрешность порядка величин  $\chi_1$  и  $\chi_2$ .

$$\chi_1 \sim (\pi \alpha \rho)^2 z_c \lambda^{-1}, \quad \chi_2 \sim (\pi \alpha \rho)^2 z_c L^{-1}, \quad (3)$$

где  $z_c$  - радиус корреляции. Величины  $\chi_1$  и  $\chi_2$  определяют погрешность, возникающую при использовании макроподхода. Если  $\chi_1$  и  $\chi_2$  малы, то указанный подход корректен и его использование не приводит к существенным ошибкам. В противном случае требуется последовательное микроскопическое описание.

Для пленок  $L \sim 10-100$  нм вдали от критической точки  $\chi_1 \sim 10^{-5}$ ,  $\chi_2 \sim 10^{-4}-10^{-5}$ . Величина основного члена  $\sim \pi \alpha \rho$  и, следовательно, рассмотренные поправки в данном случае несущественны. Для равновесных поверхностных слоев целесообразно проводить последовательное микроскопическое описание, чтобы либо учесть величины  $\chi_1$  и  $\chi_2$ , либо показать, что ими можно пренебречь.

О связи эллипсометрического параметра  $\Delta$  с термодинамическими характеристиками поверхностного слоя. В работе проведено строгое микроскопическое рассмотрение вклада поверхностных слоев в коэффициенты отражения. При использовании квазилокального приближения получена связь  $\Delta$  с профилем локального показателя преломления, совпадающая с известными результатами (Друде, Сивухин). Отличие от традиционного подхода заключается в том, что мы указали погрешность, возникающую при использовании макроподхода (см. формулу (3)) и указали связь  $n$  с термодинамическими характеристиками поверхностного слоя (см. формулу (2)).

Основной объект изучения в диссертации - равновесные поверхностные слои в окрестности критической точки расслаивания. Изучение таких объектов в рамках макроподхода приводит к существенным погрешностям. В работе проведено строгое рассмотрение связи эллипсометрического параметра  $\Delta$  с термодинамическими характеристиками бинарной системы. Используемый

подход позволил получить связь между специфической критической частью адсорбции на границе жидкость-пар в окрестности критической точки расслаивания и указанным эллипсометрическим параметром в виде

$$\Delta = \Delta_s + K\alpha(\alpha_i, \rho_i, \varphi)\Gamma_L, \quad (4)$$

где  $\alpha(\alpha_i, \rho_i, \varphi)$  - известный коэффициент, зависящий от поляризуемостей и плотностей компонентов и угла падения  $\varphi$  (индекс  $i$  относится к компонентам),  $\Gamma_L$  - специфическая часть адсорбции, имеющая особенность в критической точке. Величина  $\Delta_s$  определяется быстроубывающей частью профиля плотности и слабо зависит от температуры. Подчеркнем, что  $\Delta_s$  не имеет особенностей в критической точке.

Для критического состава

$$\Gamma_L = \rho'_1 6 \zeta \varepsilon^{-\nu+\varphi}, \quad (5)$$

где  $\rho'_1$  - известная величина, зависящая от поляризуемостей и критических плотностей компонентов,  $\zeta$  - величина порядка междомолекулярного расстояния, модуль параметра  $\delta$  порядка единицы. Показатель  $\varphi$  характеризует изменение медленно убывающей части профиля плотности в критической точке,  $\varphi > 0$ . Из формулы (4), с учетом соотношения (5), видно, что в непосредственной близости к критической точке, изменением первого слагаемого в правой части с температурой можно пренебречь по сравнению с изменением второго. В этом случае наблюдаемое изменение  $\Delta$  обусловлено ростом специфической критической части адсорбции при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Таким образом, температурная зависимость специфической части адсорбции и экспериментально измеряемого эллипсометрического параметра

$\Delta$  одинаковы в непосредственной близости к критической точке и определяются показателем  $-\nu+\varphi$ . Следует подчеркнуть, что вдали от критической точки слабо меняются с изменением температуры как  $\Delta_s$ , так и  $\Gamma_L$  и поэтому нельзя пренебрегать температурной зависимостью  $\Delta_s$ .

Теория не дает однозначного предсказания зависимости от температуры. В частном случае, зависимости медленно убывающей части профиля плотности от расстояния до разделяющей поверхности  $z$  вида  $z^{-1}$ , для  $\Gamma_L$  следует записать

$$\Gamma_L = \rho'_1 6 \zeta \ln \varepsilon \quad (6)$$



В этом случае зависимость как специфической части адсорбции  $\Gamma_s$  так и эллисометрического параметра  $\Delta$  от температуры будет логарифмической.

Отметим, что в  $\Delta$  дают вклад не только одночастичные функции распределения, которые определяют правую часть (4), но и многочастичные корреляционные функции. В работе вычислен вклад двухчастичных корреляций в  $\Delta$  и показано, что его величина  $\sim (\lambda \rho)^2 h |\epsilon|^2$ . Оценки показывают, что он составляет в окрестности критической точки  $\sim 5\%$  второго слагаемого в правой части (4). Экспериментально наблюдаемые изменения  $\Delta$  как функции  $\epsilon$  невелики; вклад от указанных членов лежит в пределах погрешности и в дальнейшем не будет приниматься во внимание.

Экспериментальное исследование границы жидкость-пар бинарных систем в окрестности критической точки расслаивания. Объекты исследования. В работе исследовались системы метанол-н гексан и нитробензол-н гексан. При изучении критических явлений важное внимание следует уделять чистоте реактивов. Используемые вещества тщательно очищались. Проведенный хроматографический анализ показал, что количество примесей, основная из которых вода, не превышало 0.1%. Значения плотностей и показателей преломления очищенных реактивов хорошо совпадали с литературными.

Методика измерений. В настоящее время эллисометрический метод подробно описан в целом ряде монографий. Отметим лишь ряд существенных моментов, которые следует учитывать при изучении критических явлений эллисометрическим методом.

Измерения проводились на серийном эллисометре ЛЭФ-2. Источником света служил He-Ne лазер,  $\lambda = 632.8$  нм. Измерения  $\Delta$  и  $\psi$  проводились по двухзонной методике, азимут компенсатора равнялся  $\pi/4$ . Точность измерения  $\Delta$  и  $\psi$  составила  $\pm 2'$  ( $\pm 5.8 \cdot 10^{-4}$  радиана). Прибор был тщательно отъюстирован по воде.

Для устранения вибраций прибор был установлен на плавающий фундамент. Исследования проводились в двух кюветах: одна была изготовлена из кварца, другая - из нержавеющей стали и тефлона; все использованные материалы химически инертны по отношению к исследуемым системам. Температура измерялась с помощью калиброванных термометров с точностью

$\pm 0.05 \text{ K}$ .

Существенным моментом является равновесность полученных данных. Исследования проводились при  $T > T_c$ . Это связано с тем, что коэффициент диффузии  $D$  имеет особенность в критической точке:  $D \rightarrow 0$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Вследствие этого время установления концентрационного равновесия в системе  $\tau$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$  растет при  $T < T_c$  и достигает значений порядка нескольких сотен часов уже при  $T_c - T = 0.3 \text{ K}$ . При  $T > T_c$  ситуация иная: в этом случае система переходит из одного равновесного состояния в другое, с той же объемной концентрацией. В этом случае оценки дают  $\tau \sim 50$  сек. При выполнении измерений время термостатирования бралось с запасом (не менее часа).

**Экспериментальные результаты.** В работе проведено исследование полиTERM эллипсометрического параметра  $\Delta$  для составов, близких к критическому. Экспериментальная политерма для критического состава системы метанол-гексан (если состав равен критическому, то эффект по  $\Delta$  максимален) представлена на рис. I ( $\varphi = 60^\circ$ ). На рис. I приведены значения  $\Delta = \Delta_u - \Delta_o$ .  $\Delta_u$  - измеренное значение  $\Delta$ ,  $\Delta_o$  - значение  $\Delta$ , полученное для температур, при которых изменение  $\Delta$  совпадает с изменением  $\Delta_s$ .

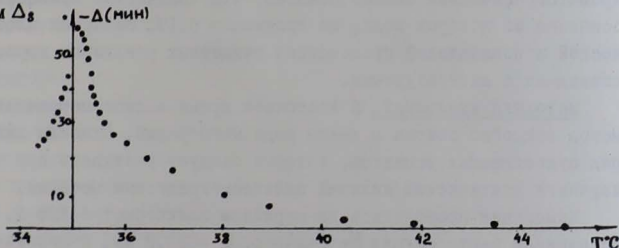


Рис. I. Зависимость эллипсометрического параметра  $\Delta$  от температуры в окрестности критической точки расслаивания для системы метанол-гексан.

Результаты, полученные в системе нитробензол-гексан ( $\varphi = 70^\circ$ ) качественно аналогичны: при приближении к критической точке со стороны высоких температур наблюдается рост абсолютной величины  $\Delta$ , при переходе из однофазной области в двухфазную наблюдается скачок по  $\Delta$  и затем при удалении

от  $T_c$  абсолютная величина  $\Delta$  уменьшается. Исследуемые составы лежали в узкой окрестности критического, поэтому фазовый переход наблюдался при одной и той же температуре (критической).

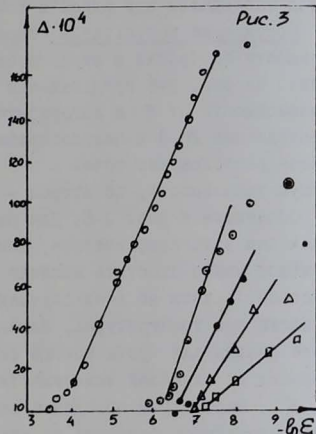
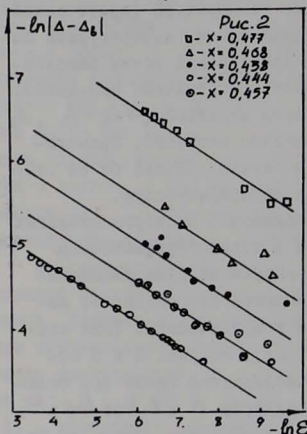
Обсуждение результатов. Определим закон температурной зависимости адсорбции в окрестности критической точки расслаивания. На рис. 2-5 представлены экспериментальные значения  $\Delta$  в зависимости от  $\varepsilon$  в логарифмическом масштабе ( $-\nu + q = 1/3$ ,  $\Delta_c$  определяется  $\Delta_s$ ) и полулогарифмическом масштабе. Прямолинейное расположение точек в первом случае указало бы на степенную зависимость, во втором - на логарифмическую.

Обратимся к рис. 2-5. Для расположения экспериментальных точек как в логарифмическом, так и в полулогарифмическом масштабе можно отметить наличие практически прямолинейных участков, причем во всех случаях имеются отклонения от линейности при температурах, близких к критической. (они наиболее сильны для критического состава). На рис. 3 и 5 отклонения от линейной зависимости наблюдается также при больших  $\varepsilon$ . Рассмотрим поведение зависимости  $\Delta$  и  $\ln \Delta$  от  $\ln \varepsilon$  в непосредственной близости от критической точки. Сразу же отметим, что наблюдаемые в этой области отклонения не свидетельствуют о нарушении термодинамической закономерности роста толщины поверхностного слоя, а отражают лишь некорrekтность обработки экспериментальных данных по формуле (4). Последняя справедлива при  $L \ll \lambda$ , а в непосредственной близости к критической точке это условие не выполняется. Оценки показывают, что в случае  $L \sim \lambda$ , т.е. при малых  $\varepsilon$ , действительно должно наблюдаться замедление роста  $\Delta$ .

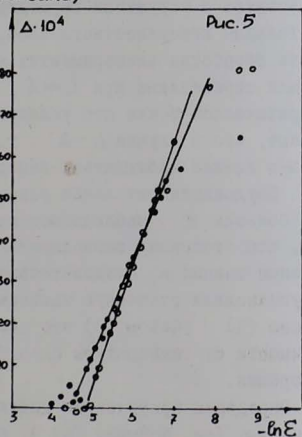
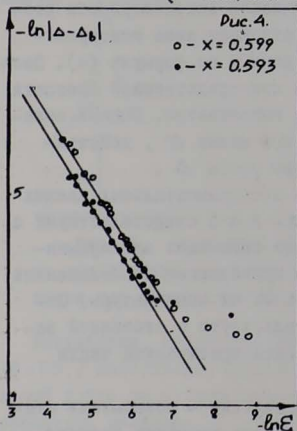
Неудовлетворительное описание экспериментальных данных при больших  $\varepsilon$ , наблюдаемое на рис. 3 и 5 свидетельствует о том, что степенная зависимость лучше описывает экспериментальные данные и, следовательно, в проведенных исследованиях мы установили степенную зависимость  $\Delta$  от температуры. Согласно (4) с учетом (5) это свидетельствует о степенной зависимости от температуры специфической критической части адсорбции.

Определим критический индекс адсорбции - показатель степени  $-\nu + q$  (см. формулу (5)). Абсолютное значение второго члена в (4) неизвестно, это приводит к достаточно существен-

Экспериментальные данные для системы метанол-гексан  
( $x$ -молярная доля гексана)



Экспериментальные данные для системы нитро-бензол-гексан  
( $x$ -молярная доля гексана)





ным погрешностям при установлении величины  $\sqrt{1+q}$ . В настоящей работе получено значение критического индекса адсорбции равное  $-0.35 \pm 0.15$ . Значение показателя  $\sqrt{\epsilon} = 2/3$  и, следовательно,  $q = 0.31 \pm 0.15$ . Отметим, что значение  $q = 1/3$  соответствует зависимости медленно убывающей части профиля плотности в самой критической точке от расстояния до разделяющей поверхности вида  $z^{-1/2}$ .

Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности использования эллипсометрии для определения критических параметров, в частности, критической температуры. Из рис. 1 видно, что при переходе из однофазной области в двухфазную наблюдается скачок по  $\Delta$ , превышающий погрешность измерения параметра  $\Delta$ . Это приводит к тому, что точность измерения определяется не погрешностью эллипсометрических измерений, а точностью термостатирования и измерения температуры. Полученные значения  $T_c$  хорошо соответствуют имеющимся в литературе.

## ВЫВОДЫ

1. Развита метод учета молекулярных корреляций в расчете коэффициентов отражения света на границе двух фаз и вращения плоскости поляризации в оптически активных средах. Установлена граница применимости локально однородного приближения в теории отражения света.

2. Рассчитан вклад двухчастичных корреляций в показатель преломления однокомпонентных и бинарных систем. В случае однокомпонентных систем задача решена для молекул произвольной формы.

3. Полученные результаты применены к анализу зависимости показателя преломления от давления и температуры, включая окрестность критической точки расслаивания. По имеющимся в литературе экспериментальным данным установлено наличие корреляционного вклада в показатель преломления для системы изомасляная кислота-вода.

4. Установлена связь эллипсометрического параметра  $\Delta$  с основными физико-химическими характеристиками поверхностного слоя. Рассмотрено поведение эллипсометрического параметра  $\Delta$  в окрестности критической точки расслаивания бинарной системы.

5. Проведено экспериментальное эллипсометрическое исследование систем метанол-н гексан и нитробензол- и гексан в окрестности критической точки расслаивания. Показано, что эллипсометрия служит чувствительным методом определения критических постоянных.

6. На основе полученных экспериментальных данных установлена степенная зависимость адсорбции от температуры. Определен критический индекс адсорбции.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кузьмин В.Л., Михайлов А.В. Молекулярная теория отражения света с учетом тонких поверхностных слоев.- Вестник ЛГУ, 1980, физика-химия № 10, с.75-79.
2. Михайлов А.В., Кузьмин В.Л. Молекулярно-корреляционные поправки в теории отражения света.- В кн.: "Современные проблемы физической химии растворов", часть III, с.109-104. Деп. в ОНИИТЭХИМ 19 окт. 1981, № 917 хп-Д81.
3. Кузьмин В.Л., Михайлов А.В. Молекулярная теория отражения света и границы применимости макроскопического подхода.- Опт. и спектр., 1981, т.51, вып. 4, с.691-695.
4. Кузьмин В.Л., Михайлов А.В. Корреляционные поправки в теории отражения света.- В кн.: "Эллипсометрия-метод исследования физико-химических процессов на поверхности твердых тел": Тез. докл. Всесоюзной конф. Новосибирск, 1981, с.16.
5. Кузьмин В.Л., Михайлов А.В. Вклад молекулярных корреляций в показатель преломления.- Химическая физика, 1983, № 2, с.156-162.

М-44024. Подписано к печати 1.07.83. Заказ 1495  
Тираж 110 экз. Формат бумаги 60х84 1/16. 1,0 печ.л.  
Бесплатно. Ротапринт тип. № 2 Ленуприздата  
191104, Ленинград, Литейный пр., д. 55



Бесплатно

$$\frac{1}{11245}$$